

(1)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭55-10428

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 G 23/00  
// C 08 K 3/22識別記号  
CAJ府内整理番号  
7202-4G  
7016-4J

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月24日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法

⑮ 発明者 本間一郎

草津市野村町221番地

⑯ 特願 昭53-82194

⑰ 出願人 石原産業株式会社

⑱ 出願日 昭53(1978)7月6日

大阪市西区江戸堀一丁目3番11

⑲ 発明者 高島敬

号

草津市西浅川2丁目6番1号

## 明細書

発明の名称 微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法

チタニウムのケイ素及び(又は)アルミニウムの水和酸化物を、該チタン酸又は二酸化チタンの粒子表面に沈着させる工程、並びに

① 前記の沈着工程の前又は後で、150~700°Cの温度で焼成して、該チタン酸を80%以上が0.01~0.1μの範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して1~20重量% (TiO<sub>2</sub>基準)であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物の製造方法。

## 発明の詳細を説明

本発明は、粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法に関するもの。

大部分の粒子の大きさが0.1μ以下の微細な二酸化チタン粉末が、普通粒径0.15~0.5μの粗粒の二酸化チタンとは異った性質を示すことは既に知られている。このものは、例えば樹脂の被成形物に配合されたとき塑料性を示さず、可視光線を透過させるので、それらに透明性

## 特許請求の範囲

1. 粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタンであつて、該二酸化チタンの粒子はその80%以上が0.01~0.1μの範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して1~20重量% (TiO<sub>2</sub>基準)であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物。2. ①のチタンの酸性水溶液を加水分解して非凝集チタン微粉を得る工程、  
何該チタン酸又はそれから得られる二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、このスラリーにケイ素及び(又は)アルミニウムの水溶性塩を添加し、中和して、SiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算してそれぞれ1~20重量

を与え、他の顔料、染料の色相に影響もない一方、紫外線を遮断して紫外線に上つて紫色、変換する物質を保護する。

しかしながら、このような微細な二酸化チタン粉末は、製造が容易でなく、また分散性樹脂との混和時の分散性や製品中で分散樹脂を酸化、劣化させる性質などに問題があり、工業的に容易に安定な製造ができる改良品の出現が望まれている。

本発明は、実質的に $0.01\sim0.1\mu$ の範囲内の大きさの微細な二酸化チタンの粒子表面をケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物で処理した新規な二酸化チタン製成物、及びチタンの酸性水溶液を加水分解して得られるチタン酸の非酸化沈殿を低温焼成及び表面処理する製造方法に係る。

本発明の製成物は、粒子表面に前記酸化物を存在させないものに比べて、樹脂中に分散、含有させたときの透明性や紫外線遮蔽性において優るとも劣らす、その上一層優れた分散性を有

- 3 -

及び $Al_2O_3$ に換算してそれぞれ $1\sim20$ 重量% ( $TiO_2$  基準) のケイ素及び(又は)アルミニウムの水酸化物を、該チタン酸又は二酸化チタンの粒子表面に沈殿させる工程、並びに

(1)前記の沈殿工程の前又は後で、 $150\sim700^\circ C$  の温度で焼成して、該チタン酸を $8.0\%$ 以上が $0.01\sim0.1\mu$ の範囲内の粒径を有する微粉末二酸化チタンにする工程、

を含むことを特徴とする、該粉末二酸化チタン製成物の製造方法である。

本願の第1の発明は、特定の二酸化チタンの粒子表面に特定の酸化物を特定量存在させた二酸化チタン製成物である。

一般に二酸化チタンの結晶形には大別してルチル型とアナターゼ型があるが、本発明製成物においては、ルチル型、アナターゼ型或は両者の混合物のいずれでもよい。二酸化チタンの粒度は、その粒子の $80\%$ 以上、詳しくは実質的に全部が $0.01\sim0.1\mu$ 、更に詳しくは実質的に

- 5 -

特開昭55-10428(3)

し、かつ分散性樹脂の劣化を招くことが少い。また、本発明の製造方法は、例えは固溶化チタンの気相加水分解法に比べて工業的実施が非常に容易であり、安定した品質のものを安価に製造することができる。

すなわち、本願の第1の発明は、粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタンであつて、該二酸化チタンの粒子はその $80\%$ 以上が $0.01\sim0.1\mu$ の範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれ $SiO_2$ 及び $Al_2O_3$ に換算して $1\sim20$ 重量% ( $TiO_2$  基準) であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン製成物であり、本願の第2の発明は、

①チタンの酸性水溶液を加水分解して非酸化チタン酸を得る工程、

②該チタン酸又はそれから得られる二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、とのスラリーにケイ素及び(又は)アルミニウムの水溶性塩を添加し、中和して、 $SiO_2$

- 6 -

全部が $0.01\sim0.05\mu$ の範囲内の大きさの微粉末のものである。可視光線に対する透過性を向上させるためには粒径をできる限り小さくすればよいが、小さくしすぎると二酸化チタンの表面活性が強くなつたり、紫外線をも透過させるようになり好ましくない。一方、紫外線遮蔽性は、紫外線に対する光吸収能と光散乱能に負うが、光散乱能を多くするために粒径を大きくすると可視光線の光散乱能も増大して透過性を損なうことになる。上記の粒径範囲の二酸化チタンは、樹脂等に分散させた場合、充分な透明性及び紫外線遮蔽性を有する。

本発明製成物は前記のように二酸化チタンの粒子表面に特定の酸化物を存在させたものであり、これらの酸化物を連続膜で被覆したもののが望ましいが、不連続膜で被覆したものであつてもよく、また表面に付着したものであつてもよい。この特定の酸化物の表面処理はケイ素或はアルミニウム酸化物のそれぞれ单独の場合とケイ素及びアルミニウムの酸化物の場合とがある。

- 6 -

-152-

このケイ素及びアルミニウムの酸化物の表面処理の場合、ケイ素酸化物を処理してからアルミニウム酸化物を処理するのがよいが、ケイ素及びアルミニウムの酸化物を混合した、例えばアルミニウムシリケートの処理であつてもよい。またケイ素及びアルミニウム酸化物に加えて、例えばチタン酸化物、重鉛酸化物などをさらに粒子表面に存在させてもよい。

二酸化チタンの粒子表面に存在させる酸化物は水和酸化物を乾燥或は焼成したものであることから、一部又は全部が水和酸化物である場合を含み、ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量はそれぞれ 810g 及び  $Al_2O_3$  に換算して 1~20 重量% ( $TiO_2$  基準)、又ましくは 8~20 重量% ( $TiO_2$  基準) である。この量が前記範囲より少なすぎると、例えばとのものを専門的に分離させた場合分離酸化物の変色、劣化を生ずる。またこの量が多すぎると紫外線遮蔽性が低下するので不利である。

本発明組成物は樹脂等に対して透過 5~35 重

- 7 -

其中での気相加水分解法などの方法で製造することができるけれども、本願の第 2 の発明によるのが、粒度分布その他の点から所望のものが工業的にかつ比較的容易に製造できる。すなわち、本願の第 2 の発明は下記の通りである。

本願の第 2 の発明は、安定した品質の新粉末二酸化チタン組成物を安価に、かつ容易に製造する方法である。本製法は液相法によるものであり、この製法で使用するチタンの酸性水溶液としては通常の方法で得られるチタンの塩酸・硝酸水溶液、チタンの硫酸・硝酸水溶液などが挙げられ、本製法における単工程で得られる非凝聚チタン酸は、非凝聚メタチタン酸及びオルソチタン酸である。これを得る方法として大別して三通りある。まず一つ目として、チタンの酸性水溶液を中和加水分解し、洗浄してオルソチタン酸を得る方法、二つ目として、チタンの硫酸・硝酸水溶液を加熱加水分解して生成する凝聚沈殿を洗浄、溶解して非凝聚メタチタン酸を得る方法及び三つ目として、チタンの塩酸・硝酸水溶液

- 9 -

-153-

特開昭55-10428(3)

量% (樹脂等固形分基準)、又ましくは 8~12 重量% (樹脂等固形分基準) を混和して、実質的に透明でかつ紫外線を遮蔽する。混和量が上記範囲より少ない場合は充分な紫外線遮蔽性が得られず、多すぎると透明性を損ねる傾向等々の不利を招く。

このように、本発明組成物は樹脂等に分散しやすく、得られた製品は充分な透明性及び紫外線遮蔽性を有し、また分散酸化物は変色、劣化を生じにくい。又つて、本発明組成物を透明な包装材料、油料、インクなどに配合すると、充分な透明性を保つことができ、また包装材料、油料、インクなどに着色剤が配合されている場合はその色相に影響を与えることなく、これらのものを食品、薬品などの包装資材として使用すると、この食品、薬品などの紫外線による鮮度低下、変質を防ぐことができる。

本発明組成物は特徴の二酸化チタンを被粒子とするが、このような新粉末酸化チタンは、公知の方法、例えば四塩化チタンの酸水素

- 8 -

液を加熱加水分解し、洗浄、加熱して非凝聚メタチタン酸を得る方法がある。

- 30 -

本説明は、具体的に次のような類様をとることができる。

(1) テタンの酸性水溶液を中和加水分解する場合、

(1-1) 「中和加水分解工程」→「焼成工程」→「沈着工程」

(1-2) 「中和加水分解工程」→「沈着工程」→「焼成工程」

(2) テタンの酸性水溶液を加熱加水分解する場合、

(2-1) 「加熱加水分解工程」→「焼成工程」→「沈着工程」

(2-2) 「加熱加水分解工程」→「焼成工程」→「沈着工程」→「焼成工程」

上記の各種について、各工程毎に説明する。

「中和加水分解工程」は、テタンの酸性水溶液を中和加水分解して、オルソテタン酸を得る工程である。この中和加水分解は、常温に従つてテタンの酸性水溶液をアンモニアなどのアルカリで中和することにより加水分解が起り、特

-11-

の目的とする酸が末体のものは得られない。従つてこの場合は次の「焼成工程」を必要とする。

このように上記の加熱加水分解による炭素沈殿は、溶解し易いものであることが望ましいので、加熱加水分解の条件としては、沈殿の生成がなるべく急速にかつ完全に進行する条件が好ましく、例えば、酸を添加すること、加水分解母液としてのテタン塩水溶液の酸性度を強くすること、反応速度を高くすること、反応速度が小さくなつたとき反応を停止することなどがある。

「焼成工程」は、炭素沈殿（純粋メタテタン酸）を沈殿、溶解して炭素酸メタテタン酸を得る工程である。テタンの酸性水溶液から得られた炭素沈殿の場合、一つの方法として、この炭素沈殿を沈殿した後スラリー状とし、アンモニア水などのアルカリで中和し沈殿、水洗して、内部に残存している沈殿模を除去し、その後硝酸、硫酸、トリクロール酢酸などの強塩酸性一塩基酸を加えて、pH 5以下、好ましくは pH 1~

-12-

特開昭55-10428(4)

に加熱することなく、短時間で終了する。一般に中和加水分解は、オルソテタン酸以外の岩色性不純物の共沈を避けるのが好ましく、そのため還元性条件下で行うのがよい。ここで得られる沈殿物を水で洗浄して非炭素沈殿を得る。このものをそのまま乾燥すれば実質的に0.1μ以上の粒子を含まない微粉末とすることができる。従つて、テタンの酸性水溶液を中和加水分解する場合は、テタンの酸性水溶液を加熱加水分解する場合のように専用の酸を加えて溶解させるという「焼成工程」が不切である。

「加熱加水分解工程」は、テタンの酸性水溶液を加熱加水分解する工程である。

この加熱加水分解は、常温に従つて、テタンの酸性水溶液に酸を添加し、沸点付近の温度（普通120℃付近）に数時間加熱する。ここで得られる炭素沈殿は、粒径0.01μ程度のメタテタン酸の1次粒子が多数集合した炭素酸として得られ、このものをそのまま乾燥すると粒径0.1μ以上の粗粒度の二段化テタンが生成し、本発明

-12-

15にして溶解処理を行なう。別の方法として、前記の脱硫酸処理を行なうことなく、炭素沈殿に、硫酸根と反応して不溶性の硫酸を形成すると同時に一侧の酸を形成するようでは、例えば塩化バリウムを添加して溶解処理することもできる。

テタンの塩酸酸性水溶液から得られた炭素沈殿の場合、汎過して十分に洗浄して共溶塩を除去し、pHを3以下、好ましくは1~2.5に調整すれば容易に溶解する。

溶解処理した後のメタテタン酸は、そのまま乾燥してもよいが、アンモニア水などで一旦中和し、汎過、水洗した後乾燥するのがよい。このようにして、実質的に0.1μ以上の粒子を含まない微粉末とするとができる。

「焼成工程」は、後述する「沈着工程」の前又は後に位置する工程であり、非炭酸メタテタン酸又はオルソテタン酸を150~700℃、好ましくは250~400℃の温度で焼成して、粒子の80%以上が0.02~0.14の粒度の大きさの微粉

-13-

-154-

水二酸化チタンとする工程である。焼成温度が上記範囲より低い場合は、品質が不安定になつたり、残存水分の量が多くなつて、例えば糊中に分散させ塗膜を形成させた場合にビンホールをつくつたりするなど望ましくない影響を与える。一方、上記範囲より高い温度で焼成すると二酸化チタン粒子團塊が團塊或は結晶して20μ以上の粗大粒子を生じ、本発明の目的とする微粉末二酸化チタンが得られなくなる。このように、本発明においては、焼成前の糊液で粒径が0.1μ以下の微粉末のものであつても焼成温度が上記範囲を逸脱すると本発明の目的とする効果が得られなくなる。焼成温度が上記範囲の上限付近では、オルソリン酸、メタリン酸或はこれらの塩を焼結防止剤として焼成時に存在させるといい。

「沈着工程」は、前記工程で得られた非燃集ostaチタン酸、オルソチタン酸或はこれらのがこのまま前記の「焼成工程」を経て得られた二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリー

-18-

法がある。一つの方法は前記と同様に調製した水性スラリーにケイ酸ソーダなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加え、チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、糊液アルミニウム、塗膜アルミニウムなどの酸性の水溶性アルミニウム化合物を加えて中和し、チタン酸或は二酸化チタンの粒子表面に特定量のケイ素及びアルミニウムの水和酸化物或はその複合物を沈着させる。もう一つの方法は、前記と同様に調製した水性スラリーにアルカリなどを加えて0日を20前後で調製し、チタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、ケイ酸ソーダなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加え、次に前記したようすで中和してチタン酸或は二酸化チタン粒子表面に特定量のケイ素の水和酸化物を沈着させた後、アルミニウムナトリウムなどの水溶性アルミニウム化合物を加え、さらに前記したようすで中和して特定量のアルミニウムの水和酸化物を沈着させる。

本発明の「焼成工程」は、前述の通り「沈着

特開昭55-10428(5)  
とし、これらのチタン酸或は二酸化チタンの粒  
子表面に、ケイ素及び(又は)アルミニウムの  
水和酸化物を特定量沈着させる工程である。ケ  
イ素の水和酸化物を沈着させる場合、例えば前  
記チタン酸或は二酸化チタンを100~500g/L  
量ましくは250~450g/L(TiO<sub>2</sub>として)の濃度  
となるよう水中に分散させて、水性スラリーと  
し、これにケイ酸ナトリウムなどの水溶性ケイ  
酸アルカリ金属塩を加えて前記チタン酸或は二  
酸化チタンをよく分散させた後、糊液、糊液、  
塗膜、糊液等の糊を加えて中和し、前記チタン  
酸或は二酸化チタンの粒子表面にケイ素の水和  
酸化物を沈着させる。アルミニウムの水和酸化  
物を沈着させる場合は、例えば前記と同様に調  
製した水性スラリーにアルミニウムナトリウムさ  
らに必要に応じて分散剤を加えて前記チタン酸  
或は二酸化チタンをよく分散させた後前記の糊  
で中和し、アルミニウムの水和酸化物を沈着さ  
せる。また、ケイ素とアルミニウムとの水和酸  
化物を沈着させる場合は、普通次の二通りの方  
法

-28-

工程」の前又は後に位置する工程であり、この  
「焼成工程」が「沈着工程」の前に位置する場  
合は、沈着処理の後100g以上上の糊液で沈着し  
た水和酸化物を沈着する。またこの「焼成工程」  
が「沈着工程」の後に位置する場合は、この焼  
成時に乾燥も行わるので、この乾燥は不要と  
なる。このようにして得られた乾燥品は終成  
品は、公知の仕上げ粉砕方法によつて、仕上げ  
粉砕される。

次に本発明の実施例を記載する。

#### 実施例1

イルメナイトを糊液と反応させ、得られる糊  
液チタン酸液を加熱加水分解して生成させた糊  
液チタン酸液をTiO<sub>2</sub> 3.0重量%の水性スラリー  
とし、このスラリーをアンモニア水で50%に中  
和し、その後脱過、洗浄して糊液液を除去した。  
得られたケイ素に3.0%塗膜を加えて糊液液とし  
て糊液処理を行つた後、アンモニア水で50%に中  
和した。これを糊液、洗浄して110℃で乾燥し、  
更に400℃で8時間焼成して0.1~0.3μの粒

-28-

-155-

後の微粉末二酸化チタンを得た。

この微粉末 100g を  $TiO_2$  20 重量% の水性スラリーとし、この中に  $TiO_2$  重量基準で  $SiO_2$  として 5 重量% に相当する  $SiO_2$  100g / 2 含有ケイ酸ソーダ 混合 (  $SiO_2$  /  $Na_2O$  モル比 0.5 ) 50mL を添加して二酸化チタンを分散させ、タイツクミル中で 1 時間粉砕した。その後この分散スラリーに  $TiO_2$  重量基準で  $Al_2O_3$  として 3 重量% に相当する  $Al_2O_3$  50g / 2 の硫酸アルミニウム 混液 60mL を添加し中和して微粉末の表面に水和鋳物を沈着させ、この微粉末を汎過、洗浄して 110°C で乾燥し、この鋳物をサンブルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は、0.01~0.02μ の粒径のものであつた。この組成物を透明ランカー (ニトロセルローズをトルニンなどの溶剤に溶解させたもの) に  $TiO_2$  として 30 重量% (樹脂等溶剤分基準) 延入し、透明塗料を得た。この塗料をガラス板に 20 ミルのドクターブレードで塗布し、乾燥して見かけ上透明な塗膜を形成させた。この塗膜を有する

- 10 -

と同様にして塗膜を有するガラス板の可視光線及び紫外線の透過率を測定したところそれぞれ 25% 及び 10% であつた。この塗膜は実施例 1 と同様の試験の結果、実施例 1 と同様実験的に変色しなかつた。

#### 実施例 5

実施例 1 と同様にして練習処理した後、同様に 110°C で乾燥し、更に 250°C で 2 時間焼成して 0.01~0.02μ の粒径の微粉末二酸化チタンを得た。

この微粉末に水を加えて  $TiO_2$  として 80 重量% の水性スラリーとし、以下実施例 3 と同様にして  $SiO_2$  及び  $Al_2O_3$  をそれぞれ 5 重量% 及び 3 重量% を微粉末の表面に沈着させた。その後この微粉末を汎過、洗浄して 110°C で乾燥し、サンブルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01~0.02μ の粒径のものであつた。このものを実施例 1 と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ 5% 及び 2% であつた。また、この塗膜は 2 時間放置しても変色、劣化しなかつた。

- 21 -

-156-

#### 特開昭55-10428(6)

ガラス板の可視光線 (550~μ) 及び紫外線 (320~μ) 透過率を島津ダブルビーム分光光度計 UV-300 (島津製作所製) によって測定した。このそれぞれの値は 27% 及び 10% であつた。ここで使用したガラス板の透過率のそれぞれの値は 65% 及び 15% であつた。この塗膜を有するガラス板を 2 時間放置したところ、この塗膜は実験的に変色しなかつた。

#### 実施例 6

前記の実施例 1 の 400°C 烧成二酸化チタン 100g を  $TiO_2$  20 重量% の水性スラリーとし、この中に  $TiO_2$  重量基準で  $SiO_2$  として 5 重量% に相当する  $SiO_2$  100g / 2 含有ケイ酸ソーダ 混液 (  $SiO_2$  /  $Na_2O$  モル比 0.5 ) 50mL を添加して、二酸化チタンを分散させ、タイツクミル中で練習粉砕した。その後この分散スラリーを 20% の硫酸錫で 250°C まで中和した。が故、洗浄して 110°C で乾燥した後サンブルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01~0.02μ の粒径のものであつた。これを実施例 2

- 20 -

と同様にして塗膜を有するガラス板の可視光線及び紫外線の透過率を測定しても変色、劣化しなかつた。

#### 実施例 7

実施例 3 と同様にして練習処理した後中和、汎過、洗浄したものと  $TiO_2$  として 80 重量% の水性スラリーとした。以下実施例 1 と同様にして  $SiO_2$  及び  $Al_2O_3$  をそれぞれ 5 重量% 及び 3 重量% をメタチタン酸ナトリウムの表面に沈着させた。その後汎過、洗浄して 500°C で 2 時間焼成し、サンブルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン組成物は 0.01~0.02μ の粒径のものであつた。このものを実施例 1 と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ 5% 及び 2% であつた。また、この塗膜は 2 時間放置しても変色、劣化しなかつた。

#### 実施例 8

前記実施例 1 の 400°C 烧成二酸化チタン 100g を  $TiO_2$  20 重量% の水性スラリーとし、この中に  $TiO_2$  重量基準で  $Al_2O_3$  として 5 重量% に相

- 22 -

特開昭55-10428(7)

手続補正書(自発)

昭和56年5月16日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1 事件の表示 昭和53年特許第88194号  
2 題明の名称 微粉末二酸化チタン組成物及び  
その製造方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(平55-1) 住所 大阪市西区江戸堀一丁目3番11号

名称 (036) 石原産業株式会社

取締役社長 石原 善三



## 4 補正の対象

明細書の全文訂正

## 5 補正の内容

別紙の通り

-23完-

## 明細書

発明の名称 微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法

## 特許請求の範囲

1. 粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタンであつて、該二酸化チタンの粒子はその80%以上が0.01~0.1μの範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して1~20重量%(<2102基準)であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物。

2. (1)チタンの酸性水溶液を加水分解して希硫酸チタン酸を得る工場。

(2)該チタン酸又はそれから得られる二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、このスラリーにケイ素及び(又は)アルミニウムの水溶性塩を添加し、中和してSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算してそれぞれ1~20重量

%(<2102基準)のケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を、該チタン酸又は二酸化チタンの粒子表面に沈着させる工程、並びに

(3)前記の沈着工程の前又は後で、150~200℃の温度で焼成して、該チタン酸を80%以上が0.01~0.1μの範囲内の大きさを有する微粉末二酸化チタンにする工程、を含むことを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物の製造方法。

## 発明の詳細を説明

本発明は、粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタン組成物及びその製造方法に関するもの。

大部分の粒子の大きさが0.1μ以下の微細な二酸化チタン粉末が、普通粒径0.15~0.5μの該酸化チタンとは異つた性質を示すことは既に知られている。このものは、例えば樹脂の調和物に配合されたときに可視光線を透過させ、他の顔料、染料の色相に影響しない一方、

紫外線を遮蔽して紫外線によつて変色、変質する物質を保護する。

しかしながら、このような微細な二酸化チタン粉末は、粉砕が容易でなく、また分散樹脂との混和時の分散性や製品内で分散樹脂を酸化、劣化させる性質をどに問題があり、工業的容易に安定化ができる改良品の出現が望まれている。

本発明は、実質的に0.01~0.1μの範囲内の大きさの微細な二酸化チタンの粒子表面をケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物で処理した新規な二酸化チタン組成物、及びチタンの酸性水溶液を加水分解して得られるチタン酸からそれを製造する方法である。

本発明の組成物は、粒子表面に前記酸化物を存在させないものに比べて、樹脂中に分散、含有させたときの透明性や紫外線遮蔽性において勝るとも劣らず、その上一層優れた分散性を有し、かつ分散樹脂の劣化を招くことが少い。また、本発明の製造方法は、例えば四酸化チタ

- 3 -

ニウムの水和酸化物を、該チタン酸又は二酸化チタンの粒子表面に沈着させる工程、並びに

①前記④の沈着工程の前又は後で、160~700°Cの温度で焼成して、該チタン酸を80%以上が0.01~0.1μの範囲内の粒径を有する微粉末二酸化チタンにする工程、

を含むことを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物の製造方法である。

本願の第1の発明は、特徴の二酸化チタンの粒子表面に特徴の酸化物を特定量存在させた二酸化チタン組成物である。

一般に二酸化チタンの結晶形には大別してルチル型とアナターゼ型があるが、本発明組成物においては、ルチル型、アナターゼ型或は両型の混合物のいずれでもよい。二酸化チタンの粒径は、その粒子の80%以上が0.01~0.1μ、更に最も多くは0.01~0.05μの範囲内の大きさの微粉末状のものである。可視光線に対する透過性を向上させるためには粒径を小さくすればよい

- 5 -

特開昭55-10428(8)  
シの気相加水分解法に比べて工業的実施が非常に容易であり、安定した品質のものを安価に製造することができる。

すなわち、本願の第1の発明は、粒子表面にケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を存在させた微粉末二酸化チタンであつて、該二酸化チタンの粒子はその80%以上が0.01~0.1μの範囲内の大きさであり、該ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量がそれぞれSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して1~20重量% (TiO<sub>2</sub>基準)であることを特徴とする、微粉末二酸化チタン組成物であり、本願の第2の発明は、

④)チタンの酸性水溶液を加水分解して半胱基チタン酸を得る工程、

④)該チタン酸又はそれから得られる二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、このスラリーにケイ素及び(又は)アルミニウムの水溶性塩を添加し、中和して、SiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算してそれぞれ1~20重量% (TiO<sub>2</sub>基準)のケイ素及び(又は)アルミニウムの酸化物を含む二酸化チタン組成物を得る工程、

- 6 -

が、小さくしすぎると二酸化チタンの表面活性が強くなつたり、紫外線をも透過させるようになり好ましくない。一方、紫外線遮蔽性は、紫外線に対する光吸収能と光散乱能に負うが、光散乱能を多くするため粒径を大きくすると可視光線の光散乱能も増大して透明性を損なうことになる。上記の粒径範囲の二酸化チタンは、樹脂等に分散させた場合、充分な透明性及び紫外線遮蔽性を有する。

本発明組成物は前記のように二酸化チタンの粒子表面に特定の酸化物を存在させたものであり、これらの酸化物を連続膜で被覆したものが多いが、不連続膜で被覆したものであつてもよく、また表面に付着したものであつてもよい。この特定の酸化物の表面処理はケイ素或はアルミニウム酸化物のそれ自身の場合とケイ素及びアルミニウムの酸化物の場合とがある。このケイ素及びアルミニウムの酸化物の表面処理の場合、ケイ素酸化物を処理してからアルミニウム酸化物を処理するのが上いが、ケイ素及

- 6 -

びアルミニウムの酸化物を混合した、例えばアルミニウムシリケートの処理であつてもよい。またケイ素及びアルミニウム酸化物に加えて、例えばチタン酸化物、亜鉛酸化物などをさらに粒子表面に存在させてよい。

二酸化チタンの粒子表面に存在させる酸化物は水和酸化物を乾燥或は脱水したものであるとから、一部又は全部が水和酸化物である場合を含み、ケイ素及びアルミニウムの酸化物の量はそれぞれ 81.0% 及び 12.8% (換算して 1~20 重量% (TiO<sub>2</sub> 基準)、重ましくは 2~10 重量% (TiO<sub>2</sub> 基準) である。この量が前記範囲より少なすぎると、例えばこのものを樹脂等に分散させた場合分散樹脂の変色、劣化を生ずる。またこの量が多くすると紫外線遮蔽性が低下するので不利である。

本発明組成物は樹脂等に対して普通 1~20 重量% (樹脂等固形分基準) を混和して、通常的に透明でかつ紫外線を遮蔽する。混和量が上記範囲より少ない場合は充分な紫外線遮蔽性が得

- 7 -

るのが、粒度分布その他の点から所望のものが工業的にかつ比較的容易に製造できる。すなわち、本組の第 2 の発明は下記の通りである。

本組の第 2 の発明は、安定した品質の酸化チタンの粗成物を安価に、かつ容易に製造する方法である。本製法は液相法によるものであり、この製法で使用するチタンの酸性水溶液としては通常の方法で得られるチタンの塩酸性水溶液、チタンの硫酸性水溶液などが挙げられ、本製法における初工程で得られる粗成物チタン酸は、非吸着メタチタン酸及びカルソチタン酸である。これを得る方法として大別して三通りある。まず一つ目として、チタンの酸性水溶液を中和加水分解し、洗浄してカルソチタン酸を得る方法、二つ目として、チタンの硫酸性水溶液を加熱加水分解して生成する粗成物チタン酸を洗浄、精製して非吸着メタチタン酸を得る方法及び三つ目として、チタンの硫酸性水溶液を加熱加水分解し、洗浄、精製して非吸着メタチタン酸を得る方法がある。

- 8 -

特開昭55-10428 (9)

られず、多すぎると透明性を損ねるほか種々の不利を招く。

このように、本発明組成物は樹脂等に分散しやすく、得られた製品は充分な透明性及び紫外線遮蔽性を有し、また分散樹脂は変色、劣化を生じにくい。従つて、本発明組成物を透明な包装材料、塗料、インクなどに配合すると、充分な透明性を保つことができ、また包装材料、塗料、インクなどに着色剤が配合されている場合はその色相に影響を与えることがなく、これらのものを食品、薬品などの包装資材として使用すると、この食品、薬品などの紫外線による鮮度低下、変色を防ぐことができる。そのほか遮光材、粘度調節材などの用途にも用いることができる。

本発明組成物は特定の粒径の二酸化チタンを被粒子とするが、このような酸化チタンの二酸化チタンは、公知の方法、例えば四塩化チタンの酸水蒸気中での気相加水分解法などの方法で製造することができるけれども、本組の第 2 の発明に

- 8 -

本製法は、具体的に次のような様様をとることができる。

(1) チタンの酸性水溶液を中和加水分解する場合、

(1-1) 「中和加水分解工程」 → 「精製工程」 → 「沈澱工程」

(1-2) 「中和加水分解工程」 → 「沈澱工程」 → 「精製工程」

(2) チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する場合、

(2-1) 「加熱加水分解工程」 → 「精製工程」 → 「沈澱工程」 → 「沈澱工程」

(2-2) 「加熱加水分解工程」 → 「沈澱工程」 → 「沈澱工程」 → 「沈澱工程」

上記の様様について、各工程毎に説明する。

「中和加水分解工程」は、チタンの酸性水溶液を中和加水分解して、カルソチタン酸を得る工程である。この中和加水分解は、常法にてチタンの酸性水溶液をアンモニアなどのアルカリで中和することにより加水分解が起り、精

- 10 -

に加熱することなく、短時間で終了する。一般に中和加水分解は、オルソチタン酸以外の遊離酸不純物の共沈を避けるのが好ましく、そのためには温活性条件下で行うのがよい。ここで得られる沈殿物を水で洗浄して非凝聚沈殿を得る。このものをそのまま乾燥すれば実質的に0.1μ以上の粒子を含まない微粉末とすることができる。従つて、チタンの酸性水溶液を中和加水分解する場合は、チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する場合のように特定の酸を加えて解離させるという「解離工程」が不要である。

「加熱加水分解工程」は、チタンの酸性水溶液を加熱加水分解する工程である。

この加熱加水分解は、常法に従つて、チタンの酸性水溶液に種品を添加し、沸点付近の温度（普通110℃付近）に数時間加熱する。ここで得られる凝聚沈殿は、粒径0.01μ程度のメタチタン酸の1次粒子が多段集合した凝聚物として得られ、このものをそのまま乾燥すると粒径0.1μ以上の顔料級の二酸化チタンが生成し、本発明

- 11 -

～15にして解離処理を行なう。微粉砕ができるだけ陰いを後述式粉砕して既に同じ状態にするとともできる。別の方針として、前述の脱硫酸鉄鉱鉱粉と反応して不溶性の硫酸塩を形成すると同時に一価の鉄を形成するような場合、例えば塩化ペリウムを添加して解離処理することもできる。

チタンの非凝聚性水溶液から得られる凝聚沈殿の場合には、汎過して十分に洗浄して共存物を除去し、pH3以下、好ましくは1～1.5に調整すれば容易に解離する。

解離処理した後のメタチタン酸は、そのまま乾燥してもよいが、アンモニア水などで一旦中和し、汎過、水洗した後乾燥するのがよい。このようにして、実質的に0.1μ以上の粒子を含まない微粉末とすることができる。

「焼成工程」は、前述する「沈殿工程」の前又は後に乾燥する工程であり、非凝聚メタチタン酸又はカルソチタン酸を、粒子の80%以上が0.01～0.1μの範囲内の大きさの微粉末二酸化チ

- 12 -

特開昭55-10428(10)  
の目的とする微粉末のものは得られない。従つてこの場合は次の「解離工程」を必経とする。

このように上記の加熱加水分解による凝聚沈殿は、解離し易いものであることが至ましいので、加熱加水分解の条件としては、沈殿の生成がなるべく急速にかつ完全に進行する条件が好ましく、例えば、種品を添加すると、加水分解母液としてのチタン塩水溶液の酸性を低くすること、反応温度を高くすること、反応速度が小さくなつたとき反応を停止することなどが有効である。

「解離工程」は、凝聚沈殿（凝聚メタチタン酸）を洗浄、脱離して非凝聚メタチタン酸を得る工程である。チタンの酸性水溶液から得られた凝聚沈殿の場合、一つの方法として、この凝聚沈殿を洗浄した後スラリー状とし、アンモニア水などのアルカリで中和し汎過、水洗して、内部に残存している硫酸根を除去し、その後硫酸、硝酸、トリクロロ酢酸などの強酸基性一塩基酸を加えて、pH3以下、好ましくはpH1

- 12 -

タンとするために150～700℃の温度で焼成する工程である。過度温度が低すぎると場合は、品質が不安定になつたり、残存水分の量が多くなつて、例えば脱離中に分散させた沈殿を形成させた場合にピンホールをつくつたりするなど離散しない影響を与える。一方、過度温度で焼成すると二酸化チタン粒子同志が固着或は焼結して0.1μ以上の粗大粒子を生じ、本発明の目的とする微粉末二酸化チタンが得られなくなる。

「乾燥工程」は、前述工程で得られた非凝聚メタチタン酸、オルソチタン酸又はこれらものがこのまま前述の「焼成工程」を経て得られた二酸化チタンを水中に分散させて水性スラリーとし、これらのチタン酸或は二酸化チタンの粒子表面に、ケイ酸及び（又は）アルミニウムの水和酸化物を特定量就締させる工程である。ケイ酸の水和酸化物を就締させる組合、例えば前述チタン酸は二酸化チタンを100～500g/L、好ましくは250～400g/L（510gとして）の濃度となるよう水中に分散させて、水性スラリー

- 13 -

- 160 -

とし、これにケイ酸ナトリウムなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加えて前記テタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、硫酸、硝酸、塩酸、鉛酸等の酸を加えて中和し、前記テタン酸或は二酸化チタンの粒子表面にケイ酸の水和酸化物を沈着させる。アルミニウムの水和酸化物を沈着させる場合は、例えば前記と同様に調製した水性スラリーにアルミニウム酸ナトリウム等に応じて分散剤を加えて前記テタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後前記の酸で中和し、アルミニウムの水和酸化物を沈着させる。また、ケイ酸とアルミニウムとの水和酸化物を沈着させる場合は、普通次の二通りの方法がある。一つの方法は前記と同様に調製した水性スラリーにケイ酸ソーダなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加え、テタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムなどの酸性の水溶性アルミニウム化合物を加えて中和し、テタン酸或は二酸化チタンの粒子表面に特定量のケイ酸及びアルミニウム化合物を沈着させる。

- 15 -

## 実施例 1

イルメナイトを硫酸と反応させ、得られる硫酸チタン溶液を加熱加水分解して生成させた硫酸メタチタン酸を  $TiO_2$  80重量%の水性スラリーとし、このスラリーをアンモニア水で pH 7 に中和し、その後脱水、洗浄して硫酸根を除去した。得られたケーキに 55%の硫酸を加えて 2 日 15 時間熱処理を行つた後、アンモニア水で pH 7 に中和、これを脱水、洗浄して 110°C で乾燥した。この乾燥品を 400°C で 2 時間焼成して 0.01 ~ 0.05 μ の粒径の微粉末二酸化チタンを得た。

この微粉末  $TiO_2$  を  $TiO_2$  80重量%の水性スラリーとし、この中に  $TiO_2$  重量基準で 810% として 5 重量% に相当する  $Al_2O_3$  100% / 2% 合有ケイ酸ソーダ溶液 ( $TiO_2$  /  $Na_2O$ モル比 0.5) 50% を添加して二酸化チタンを分散させ、タイツクミル中で 1 時間強式分散した。その後この分散スラリーに  $TiO_2$  重量基準で  $Al_2O_3$  として 3 重量% に相当する  $Al_2O_3$  60% / 2% の硫酸アルミニウム溶液 60% を添加し中和して微粉末の表面に水

- 17 -

特開昭55-10428(11)

ミニウムの水和酸化物城はその複合物を沈着させる。もう一つの方法は、前記と同様に調製した水性スラリーにアルカリなどを加えて pH を 10 前後に調整し、テタン酸或は二酸化チタンをよく分散させた後、ケイ酸ソーダなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩を加え、次に前記したような酸で中和してテタン酸或は二酸化チタン粒子表面に特定量のケイ酸の水和酸化物を沈着した後、アルミニウム酸ナトリウムなどの水溶性アルミニウム化合物を加え、さらに前記したような酸で中和して特定量のアルミニウムの水和酸化物を沈着させる。

本製法の「焼成工程」は、前述の通り「沈着工程」の前又は後に位置する工程であり、この「焼成工程」が「沈着工程」の前に位置する場合は、沈着処理の後 100°C 以上の温度で乾燥した水和酸化物を乾燥する。このようにして得られた乾燥品或は焼成品は、公知の仕上げ粉砕方法によつて、仕上げ粉砕される。

次に本発明の実施例を記載する。

- 16 -

和酸化物を沈着させ、この微粉末を脱水、洗浄して 110°C で乾燥し、この乾燥物をサンブルミルで粉砕した。得られた微粉末二酸化チタン粗成物は、0.01 ~ 0.03 μ の粒径のものであつた。この粗成物を透明ラック (ニトロセルローズをトルエンなどの溶剤に溶解させたもの) に  $TiO_2$  として 10 重量% (樹脂等固形分基準) 混入し、透明塗料を得た。この塗料をガラス板に 10 ミルのドクターブレードで塗布し、乾燥して見かけ上透明を塗膜を形成させた。この塗膜を有するガラス板の可視光線 (5.500 μ) 及び紫外線 (320 μ) 透過率を島津ダブルビーム分光光度計 (RIV-200 (島津製作所製)) によつて測定した。このそれぞれの値は 27% 及び 0% であつた。ここで使用したガラス板の透過率のそれぞれの値は 85% 及び 16% であつた。また、この塗膜を有するガラス板を 1 時間放置したが塗膜は実質的に変色しなかつた。

## 実施例 2

前記の実施例 1 の 400°C 焼成二酸化チタン

- 16 -

-161-

100gを  $TiO_2$  20重量%の水性スラリーとし、この中に  $TiO_2$  過量基準で  $SiO_2$  として2重量%に相当する  $SiO_2$  200g/2含有ケイ酸ソーダ溶液 ( $SiO_2$ /Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>モル比0.5) 50mlを添加して、二酸化チタンを分散させ、クイックミル中で強式粉碎した。その後この分散スラリーを10%の希硫酸でpH6.0まで中和した。汎過、洗浄して110℃で乾燥した後サンプルミルで粉碎した。得られた微粉末二酸化チタン粗成物は0.01~0.02μの粒径のものであつた。これを実施例1と同様にして塗膜を有するガラス板の可視光線及び紫外線の透過率を測定したところそれぞれ35%及び0%であつた。この塗膜は実施例1と同様の試験の結果、実施例1と同様実質的に変色しなかつた。

#### 実施例8

前記実施例1の220℃乾燥品を250℃で1時間焼成して0.01~0.02μの粒径の微粉末二酸化チタンを得た。

この微粉末に水を加えて  $TiO_2$  として20重量%を調製した。

つた。このものを実施例1と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ35%及び0%であつた。また、この塗膜は1週間放置しても変色、劣化しなかつた。

#### 実施例9

前記実施例1の400℃焼成二酸化チタン100gを  $TiO_2$  20重量%の水性スラリーとし、この中に  $TiO_2$  過量基準で  $Al_2O_3$  として2重量%に相当するアルミニウムナトリウム溶液を添加した後クイックミル中で1時間強式粉碎した。このスラリーを20%の希硫酸でpH6.0まで中和して二酸化チタン粒子表面にアルミニウムの水和酸化物を沈着させた。その後汎過、洗浄し、110℃で乾燥してサンプルミルで粉碎した。得られた微粉末二酸化チタン粗成物は0.01~0.03μの粒径のものであつた。このものを実施例1と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ37%及び0%であつた。また、この塗膜は1週間放置しても変色、劣化しなかつた。

- 81 -

-162-

#### 特許登録55-10428(12)

この水性スラリーとし、以下実施例1と同様にして  $SiO_2$  及び  $Al_2O_3$  のそれぞれ2重量%及び3重量%を微粉末の表面に沈着させた。その後この微粉末を汎過、洗浄して110℃で乾燥し、サンプルミルで粉碎した。得られた微粉末二酸化チタン粗成物は0.01~0.02μの粒径のものであつた。このものを実施例1と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ65%及び3%であつた。また、この塗膜は1週間放置しても変色、劣化しなかつた。

#### 実施例10

実施例1と同様にして解離処理した後中和、汎過、洗浄したものを  $TiO_2$  として20重量%の水性スラリーとした。以下実施例1と同様にして  $SiO_2$  及び  $Al_2O_3$  のそれぞれ8重量%及び4重量%をメタチタン酸粒子の表面に沈着させた。その後汎過、洗浄して860℃で2時間焼成し、サンプルミルで粉碎した。得られた微粉末二酸化チタン粗成物は0.01~0.02μの粒径のものであ

- 82 -

置しても変色、劣化しなかつた。

#### 実施例11

実施例1の110℃乾燥品を635℃で1時間焼成して0.02~0.05μの粒径の微粉末二酸化チタンを得た。以下実施例1と同様にして  $SiO_2$  及び  $Al_2O_3$  のそれぞれ1重量%及び1重量%を微粉末表面に沈着させ、洗浄、乾燥、粉碎した。

得られた微粉末二酸化チタン粗成物は0.02~0.05μの粒径のものであつた。このものを実施例1の場合と同様にしてガラス板に塗布し、可視光線及び紫外線の透過率を測定したところ、それぞれ35%及び0%であつた。この塗膜は2ヶ月放置しても変色、劣化しなかつた。

特許出願人 石原産業株式会社

- 22 頁 -

昭 59 10. 3 発行

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 53 年特許願第 82194 号（審査請求  
55-10428 号 昭和 55 年 1 月 24 日  
発行 公開特許公報 55-105 号掲載）につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3(1)

Int. C.I.P.	識別記号	序内整理番号
CO1G 23/00		6977-40
// CO8K 3/22	CAJ	6081-41

特許補正書

昭和59年7月12日

特許庁長官 本 貨 等 銃

1. 事件の表示 昭和53年特許願第82194号
2. 発明の名称 感謝率二段化チタン酸成形及びその製造方法
3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人  
(平55-0)  
名所 大阪市西区江戸堀一丁目3番22号  
名前 イシハラサンギョウ  
(035)石原産業株式会社  
取扱役員名 石原三郎  
4. 補正命令の日付 白発
5. 補正の対象 附図書の発明の詳細な説明の欄
6. 補正の内容 昭和54年5月18日付提出の全文訂正明細  
書12頁下から2行目の「強熱蒸発」を「強熱性」  
と訂正する。

以上

方式  
審査

(29) /